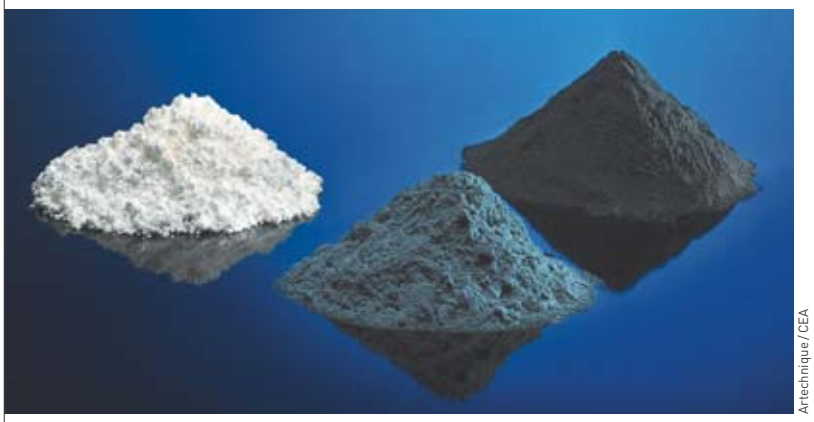
Li-ion : **une technologie de pointe pour de nouveaux accumulateurs** performants et innovants

Petits équipements nomades (téléphones cellulaires, ordinateurs portables...) mais aussi automobiles et cellules solaires photovoltaïques... les applications nécessitant un stockage de l'énergie électrique se développent en se diversifiant de plus en plus avec des critères de performance et de coût très différents. **Le CEA s'appuie fortement sur la technologie Li-ion, en raison de son excellent potentiel électrochimique, le meilleur comparé à ses concurrents, pour mettre au point de nouveaux accumulateurs performants et innovants.** Un défi qui supposait d'explorer de nouvelles approches pour optimiser les matériaux actifs d'électrode innovants.



Artechnique/CEA

Poudre de matériaux actifs d'électrode pour accumulateurs Li-ion.

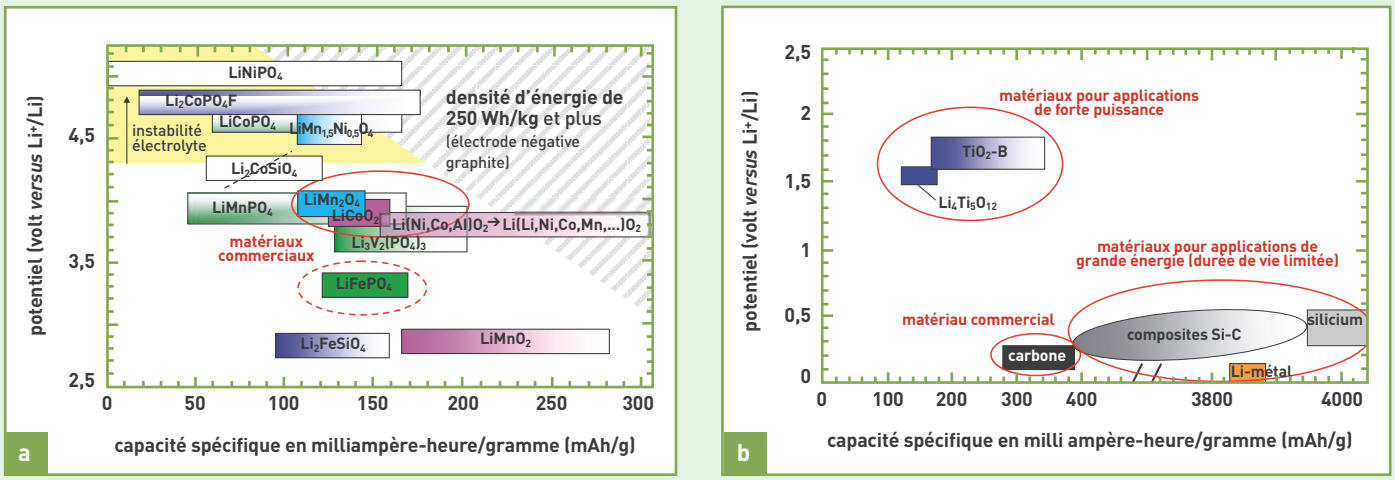
De tous les systèmes de stockage d'énergie rechargeables, les accumulateurs électrochimiques Li-ion (pour ion lithium) offrent les meilleures performances : 400 à 550 Wh/l et 140 à 200 Wh/kg pour une tension nominale d'environ 3,7 V, une autodécharge faible (5 à 10 % par mois) et une gamme de températures de fonctionnement étendue (-20 à + 65 °C). Le principe de cette technologie consiste à mettre en jeu l'intercalation électrochimique réversible de l'ion lithium dans deux matériaux et à des valeurs de potentiel différentes : à l'électrode positive, un oxyde mixte à base de cobalt dans près de 90 % des cas et, à l'électrode négative, du carbone graphite. Actuellement, il s'agit des meilleurs compromis, éprouvés et améliorés depuis 1991. La figure 1 montre les principaux matériaux d'électrodes positive et négative, étudiés pour la technologie Li-ion, en fonction de la tension de fonctionnement et de la capacité spécifique. Mais, répondre aux nouveaux besoins supposait encore de développer des couples électrochimiques (électrode positive/électrode négative) plus adaptés. D'où le défi d'innovation lancé aux chercheurs pour optimiser les matériaux actifs d'électrode – un véritable enjeu d'actualité.

P-F. Grosjean/CEA

Refendage (découpage) de l'électrode.

P-F. Grosjean/CEA

Bobinage des électrodes (positives et négatives) et séparateurs.



S. Patoux / CEA

Figure 1.
a. Exemples de matériaux d'électrode positive (capacité spécifique *versus* potentiel de fonctionnement). Les couleurs mettent en évidence des familles de composés différentes (en rose, les oxydes lamellaires ; en bleu turquoise, les oxydes spinelles ; en vert, les phosphates ; en bleu foncé, les fluorophosphates et les silicates). À noter que le composé $LiNiPO_4$ (phosphate de nickel et de lithium) ne présente aucune capacité pratique. La zone colorée en jaune correspond au domaine d'instabilité des électrolytes conventionnels (tension supérieure à 4,3 V *versus* Li^+/Li environ). La zone hachurée indique, de façon schématique, le domaine de tension – capacité des matériaux d'électrode positive permettant d'atteindre et de dépasser une densité d'énergie massique de 250 Wh/kg à l'échelle d'un accumulateur Li-ion complet de quelques ampères-heures (électrode négative en graphite).
b.Exemples de matériaux d'électrode négative (capacité spécifique *versus* potentiel de fonctionnement). En bleu sont rapportés deux exemples d'oxyde de titane pour les applications de forte puissance, de longue durée de vie et de grande sécurité ; en noir et orange : le carbone (sous différentes formes, dont le graphite) et le lithium métallique ; en gris, sont représentés les capacités et les tensions délivrées par le silicium ainsi que les composés à base de silicium et de carbone (Si-C). Les ovales en rouge rassemblent les trois catégories de composés : actuel/commercial, nouveaux matériaux pour la forte puissance, nouveaux matériaux pour la forte énergie (autonomie).

Quels matériaux pour les accumulateurs Li-ion de haute énergie ?

Ces matériaux varient en fonction de l'électrode pour laquelle ils sont destinés.

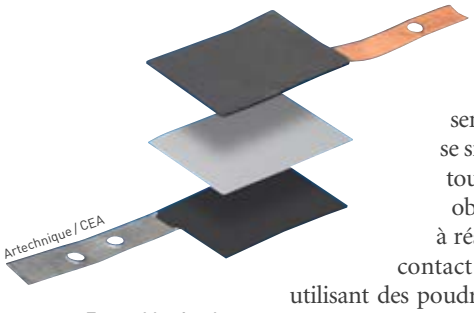
Pour l'électrode négative

Depuis l'avènement de la technologie Li-ion, au début des années 1990, les performances électrochimiques des accumulateurs ne cessent de progresser aussi bien en capacité qu'en énergie. Ainsi, l'électrode négative de carbone a-t-elle désormais atteint son stade de maturité avec une capacité théorique[1] de 372 mAh/g. L'augmentation des besoins énergétiques appelait donc de nouveaux matériaux pour cette électrode négative. Avec une capacité théorique estimée à 3 578 mAh/g, le silicium offrait *a priori* une alternative plausible au carbone. À un inconvénient près : l'expansion volumique de ses particules qui avoisine les 300 %, en cours de charge, et provoque leur fissuration et leur décollement du collecteur de courant – un obstacle rédhibitoire à l'utilisation du silicium. Restait aux chercheurs à orienter leurs travaux sur un matériau capable de maintenir l'intégrité de l'électrode après des cycles de charge et de décharge répétés. Les composites silicium/carbone sont apparus comme d'excellents candidats. En effet, les différentes études réalisées en film mince, sur des matériaux nanostructurés formant des alliages avec le lithium (silicium, étain, aluminium...), démontraient la possibilité d'obtenir une réversibilité satisfaisante avec des cycles

P.-F. Grosjean / CEA

Enduction d'électrode sur petit banc pilote.

(1) Par les termes « capacité spécifique théorique », on entend, au sens du texte, la capacité spécifique exprimée en mAh/g, calculée par la formule théorique suivante : nombre de moles d'ions Li^+ théoriquement échangées entre l'électrode positive et l'électrode négative (c'est-à-dire le nombre de moles d'ions Li^+ théoriquement extraites de façon réversible du composé actif de l'électrode positive, ou insérées pour l'électrode négative), multiplié par un faraday (96 500 C), divisé par 3 600 secondes et divisé par la masse molaire du composé en g/mole. Par les termes « capacité spécifique pratique », on entend, au sens de l'invention, la capacité spécifique réelle, mesurée en mAh par gramme, du composé. Les valeurs pratiques conventionnelles s'établissent à 280-330 mAh/g pour le matériau d'électrode négative et à 130-180 mAh/g pour le matériau d'électrode positive. Une amélioration des capacités pratiques des électrodes entraîne une plus grande autonomie pour l'application finale.



Ensemble simple d'électrode positive, de membrane et d'électrode négative avant intégration dans un boîtier. Un empilage de plusieurs ensembles simples s'effectue généralement pour augmenter la capacité (autonomie) du système.

prolongés. Avec une condition néanmoins : que les particules ne dépassent pas la limite de décrépitude se situant généralement aux alentours de 100 nm. Cette avancée obtenue, reste un autre problème à résoudre, celui de maintenir un contact électronique satisfaisant en utilisant des poudres nanométriques et avec un grammage de l'électrode élevé.

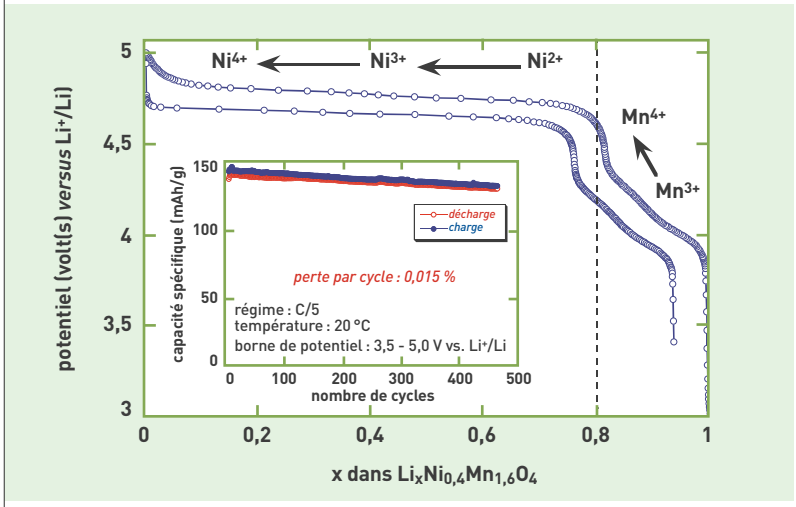
Aujourd'hui, plusieurs voies s'ouvrent pour synthétiser des composites silicium/carbone utilisables dans des accumulateurs Li-ion commerciaux. Il s'agit du dépôt de silicium sur carbone par voie CVD (pour *Chemical Vapor Deposition*) en lit fluidisé, de l'incorporation de silicium dans une matrice carbonée, de la création d'une liaison chimique silicium/carbone (Si-C) par greffage, du développement de formu-lations d'électrodes composites optimisées... Toutes ces expériences visent à renforcer la tenue mécanique de l'électrode au cours des cycles répétés de charge/décharge, donc de la durée de vie globale. Désormais, il semblerait qu'une capacité pratique évaluée entre 1 000 mAh/g et 1 200 mAh/g, à l'échelle du composite, pour une capacité surfacique estimée à 4 mAh/cm^2, puisse raisonnablement être envisagée – il s'agit des données correspondant aux besoins exprimés par le marché. Une telle capacité, en-deçà de la capacité théorique du silicium, permettrait néanmoins de multiplier par trois la capacité pratique usuellement obtenue avec le graphite.

Pour l'électrode positive

Les densités d'énergie des accumulateurs Li-ion étant davantage limitées par l'électrode positive (en par-ticulier l'énergie massique), les études conduites par le Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (Liten) portent prioritairement sur les trois familles principales de matériaux actifs pour cette électrode positive. Parmi les composés susceptibles de remplacer l'oxyde de cobalt et ses dérivés, figurent des matériaux d'insertion à haut potentiel, tels que les oxydes de structure spinelle (à base de nickel et de manganèse), les matériaux à charpentes polyanioniques (composés de phosphate et de fluorophosphate de cobalt) et les nouveaux oxydes lamellaires, riches en lithium et en manganèse, qui proposent des capacités élevées particulièrement intéressantes lorsque les tensions de coupure en charge sont suffisamment élevées (4,5 à 5 V *versus* Li^+/Li). Leur utilisation devrait améliorer sensiblement les densités d'énergie stockées.

- Les oxydes de structure spinelle, en particulier ceux opérant à haut potentiel, offrent l'intérêt d'une structure adaptée aux cinétiques élevées, d'une densité d'énergie stockée importante et d'un bas coût relatif par rapport aux oxydes lamellaires traditionnels. L'activité électrochimique à 4,7 V *versus* Li^+/Li, soit un volt au-dessus des matériaux conventionnels, est le facteur permettant d'atteindre une densité d'énergie élevée (figure 2). Dans ces oxydes à base de nickel et de manganèse, la tension élevée est induite par l'oxydation/réduction du nickel (couples redox Ni^{4+}/Ni^{3+} et Ni^{3+}/Ni^{2+}). Lorsqu'il se trouve actif, le manganèse (couple Mn^{4+}/Mn^{3+}) a une activité électrochimique à 4 V *versus* Li^+/Li environ. Il s'avère donc important d'optimiser la composition du matériau pour disposer d'une tension élevée. Les chercheurs du Liten étudient cette famille de matériaux de haute tension depuis les années 2003-2004. Le matériau générique(2) dont les performances électrochimiques semblent actuellement les plus intéressantes, possède, en réalité, une composition sensiblement différente : une partie du manganèse se trouve à l'état d'oxydation + 3 (majoritairement des ions Mn^{4+} et, de façon minoritaire, des ions Mn^{3+}) en raison de l'existence de lacune cationique et/ou de la présence d'une faible quantité d'impuretés(3) apparaissant lors de la synthèse. Cela s'explique par le fait que le composé, pur et stœchiométrique, présente un comportement électrochimique moins intéressant que son homologue désordonné(4) et non stœchiométrique en oxygène. La présence en faible quantité d'ions Mn^{3+} semble donc bénéfique aux performances électrochimiques. Une alternative existe pour obtenir des composés contenant des ions Mn^{3+}. Elle consiste à substituer une faible quantité de nickel par du manganèse. Ainsi, en faisant varier les différentes inconnues, les matériaux possédant les meilleurs compromis entre densité d'énergie massique pratique (potentiel et capacité pratique élevés) et stabilité en cyclage (perte de capacité par cycle minimisée) ont été isolés.

À l'issue de ces travaux visant à déterminer le niveau de réversibilité et les performances pratiques (capacité spécifique, cinétique d'insertion...), il apparaît donc qu'un matériau de composition $LiNi_{0,4}Mn_{1,6}O_4$ possède de très bonnes caractéristiques, même s'il présente éventuellement quelques lacunes en oxygène(5). Profitant de cette avancée, les recherches actuelles se focalisent sur l'électrolyte, dont la tenue à des tensions supérieures à



S. Patoux / CEA

Figure 2.
Courbe de charge/décharge. Potentiel-composition de l'oxyde spinelle ($LiNi_{0,4}Mn_{1,6}O_4$) mettant en évidence l'oxydation réversible des ions Mn^{3+} et Ni^{2+}, respectivement à 4 et 4,7 V *versus* Li^+/Li. La lecture de la courbe s'effectue depuis le point extrême en bas à droite. Capacité spécifique en fonction du régime de décharge (insert) mettant en évidence l'excellente tenue en cyclage du composé étudié. C/5 (insert) correspond à la vitesse de charge (ou de décharge) réalisée en 5 heures.

(2) Uniquement des ions Mn^{4+} et Ni^{2+} : $LiNi_{0,5}{}^{2+}Mn_{1,5}{}^{4+}O_4$.

(3) Notamment des impuretés de type $Li_xNi_{1-x}O$.

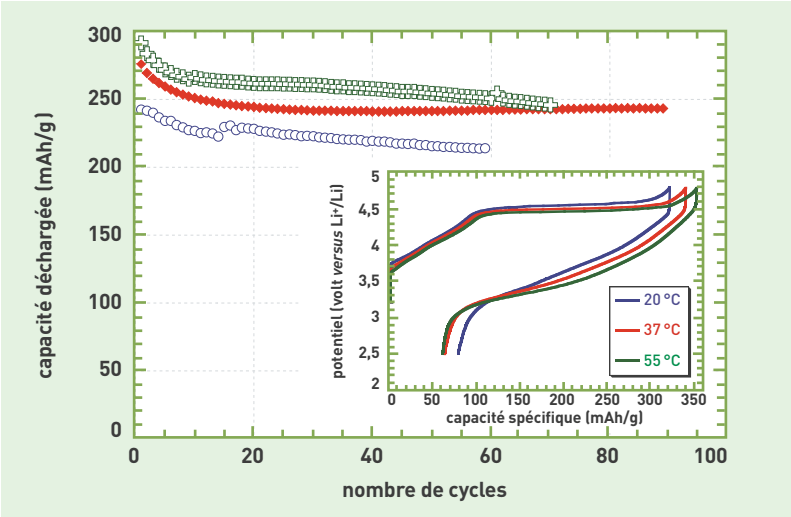
(4) C'est-à-dire de moins bonne conductivité (donc moins performant pour les applications de puissance) et de moins bonne durée de vie (donc moins de cycles de charge/décharge).

(5) $LiNi_{0,4}Mn_{1,6}O_4$: oxyde de structure spinelle à base de lithium, de nickel et de manganèse dont le ratio molaire Li (Ni+Mn) est de $^1/_2$ et le ration molaire Mn/Ni est de 4.

4,2 V *versus* Li^+/Li reste limitée, entraînant notamment une autodécharge très élevée du système.

- Parmi les différents matériaux à charpente polyanionique[6], le développement de méthodes de synthèse innovantes pour le phosphate et le fluorophosphate de cobalt lithiés, a permis d'améliorer les performances électrochimiques par rapport à l'art antérieur. En effet, ces deux matériaux possèdent une tension de fonctionnement de 4,8 V *versus* Li^+/Li assortie d'une capacité théorique supérieure à celle des oxydes spinelles[7]. Ces performances laissent supposer qu'ils pourraient devenir d'excellents candidats quand leur tenue en cyclage et leurs capacités pratiques auront été améliorées dans le cas du fluorophosphate.
- À l'instar de l'oxyde de cobalt conventionnel, les oxydes lamellaires[8] offrent donc aux chercheurs des capacités théoriques parmi les plus élevées de tous les matériaux connus : de 270 à plus de 300 mAh/g. Quant aux capacités pratiques, elles s'établissent généralement entre 150 à 180 mAh/g. Parvenir à des valeurs plus hautes reste possible, mais leur obtention s'effectue toujours au détriment de la tenue en cyclage, notamment avec une baisse de la capacité au cours des cycles de charge/décharge – d'où l'impérieuse nécessité de progresser sur cette question dans l'avenir. En revanche, à la différence des oxydes lamellaires traditionnels, les oxydes lamellaires à base de manganèse et riches en lithium[9] permettent d'obtenir des capacités spécifiques élevées indispensables aux accumulateurs Li-ion de grande densité d'énergie. On trouve ces oxydes complexes[10] dans les sites cristallographiques des éléments de transition. Leur particularité tient à la présence de phénomènes électrochimiques complexes dus au changement de degrés d'oxydation des différents éléments de transition constitutifs ou encore à des transformations structurales progressives (figure 3). L'ensemble de ces qualités augure des compositions particulièrement attractives avec une densité d'énergie escomptée de l'ordre de 800 à 900 Wh/kg de matériau. En outre, la présence de manganèse réduit notoirement le coût de ce matériau, tout en améliorant indirectement la sécurité intrinsèque en regard des composés riches en nickel et cobalt. Il a été observé que, moins la teneur en nickel et en cobalt est élevée au profit de la teneur en manganèse, plus le matériau sera stable d'un point de vue thermique, notamment en cas d'une utilisation inappropriée de l'accumulateur élaboré à partir dudit matériau. Ces nouveaux oxydes lamellaires vont permettre d'optimiser la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion destinés aux marchés de masse, notamment celui de la voiture électrique – d'où les nombreuses recherches académiques et industrielles dont ils sont l'objet aujourd'hui. Pour cela, les chercheurs devront encore parvenir à stabiliser la capacité spécifique en cyclage et améliorer la capacité spécifique pour des températures de fonctionnement usuelles (les valeurs rapportées les plus intéressantes sont généralement obtenues à environ 55 °C et à régime lent).

Les chercheurs et les industriels attendent de ces matériaux innovants des gains énergétiques significatifs pour les accumulateurs Li-ion du futur[11].

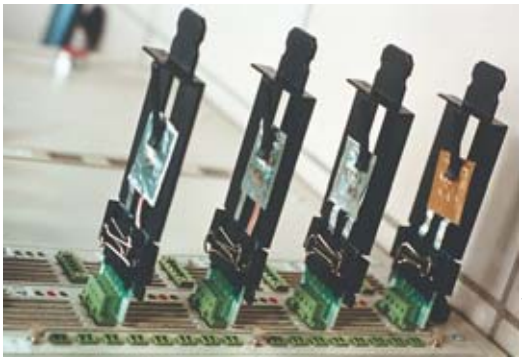


S. Patoux / CEA

Figure 3.
Capacités spécifiques en décharge, à différentes températures, en fonction du nombre de cycles (régime de 10 heures), de piles bouton Li-métal à base d'un oxyde lamellaire riche en lithium et en manganèse. En insert sont rapportées les courbes potentiel – capacité au premier cycle.

Matériaux et nanomatériaux pour l'électronique de puissance

Après les objets nomades de grande autonomie, l'électronique de puissance devrait offrir d'importants débouchés aux accumulateurs Li-ion capables d'effectuer des charges/décharges rapides. Cette avancée passe par une optimisation obligée des performances en puissance de ces accumulateurs et donc par l'utilisation de matériaux innovants d'électrodes et de membranes mieux adaptés à ce type d'applications. Parmi les candidats, l'oxyde de titane ($Li_4Ti_5O_{12}$) offre une excellente alternative à l'électrode négative en graphite. En raison d'un potentiel plus élevé que celui



T. Foulon / CEA

Bancs de cyclage des systèmes au lithium allant de la pile bouton à la mini-batterie. Les piles bouton sont utilisées pour les tests de matériaux, les éléments plats sont les prototypes de mini-batteries lithium-polymère, à intégrer dans les cartes à puce.

(6) Une charpente polyanionique se réfère à un composé de type SiO_4, PO_4, P_2O_7, P_3O_9, GeO_4... à la différence d'un oxyde simple tel que les oxydes spinelles ou lamellaires.

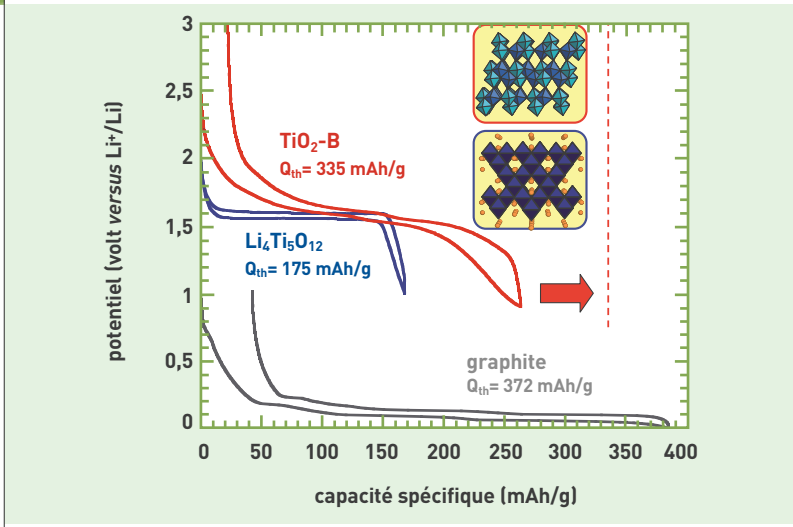
(7) 165 et 287 $mAh \cdot g^{-1}$, respectivement pour les deux phosphates cités, contre 147 $mAh \cdot g^{-1}$ pour les oxydes spinelles.

(8) De type $LiMO_2$ (M représente un ou plusieurs éléments de transition).

(9) Notamment de type $Li(Li,Mn,M)O_2$.

(10) Ils peuvent être exprimés dans une notation à deux composantes de type $yLi_2MnO_3 \cdot (1-y)LiMO_2$ avec y compris entre 0 et 1, M un élément tel que Mn, Ni ou Co.

(11) De 90 $Wh \cdot kg^{-1}$ en 1990, plus de 200$Wh.kg^{-1}$ en 2009 sur les systèmes commerciaux, à 250 $Wh \cdot kg^{-1}$ en 2010, et plus de 300 $Wh \cdot kg^{-1}$ en 2013.



S. Patoux / CEA

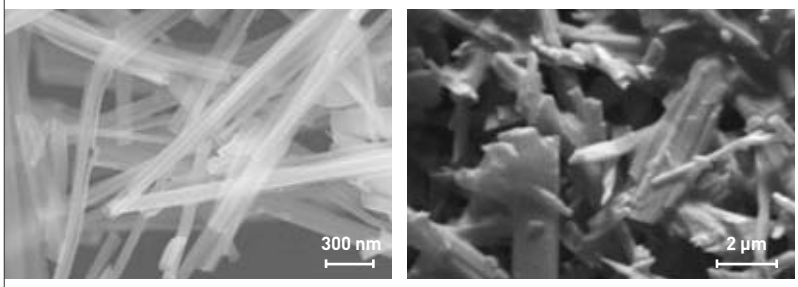
Figure 4.
Courbes potentiel-capacité d'un graphite et des oxydes de titane $Li_4Ti_5O_{12}$ et TiO_2-B.
Les deux inserts (en haut et à droite) montrent une représentation schématique de l'arrangement atomique des deux oxydes de titane dont les courbes de cyclages sont également représentées sur le graphe. La flèche rouge (en bas, à droite) donne la valeur théorique du TiO : marge de progression contrairement à l'oxyde de titane ($Li_4Ti_5O_{12}$). Dans la formule TiO_2-B (bronze), celui-ci désigne la variété structurale dont il en existe 7 ou 8 pour le TiO_2.

du carbone[12], cet oxyde de structure spinelle permet de charger très rapidement les accumulateurs et cela, sur un grand nombre de cycles, sans risque de formation de dendrites de lithium[13] (figure 4).
Le dioxyde de titane (TiO_2) se présente comme l'autre solution alternative à l'électrode négative en graphite. De forme bronze, ce composé a été mis en évidence au début des années 1980, par René Marchand, professeur au Laboratoire de chimie des solides de Nantes (CNRS). Ce composé possède une capacité théorique de 335 mAh/g[14] correspondant à la réduction totale des ions Ti^{4+} en Ti^{3+}.
Sa structure ouverte, propice à l'insertion d'ions Li^+, explique la multiplication de publications scientifiques sur cette forme structurale depuis 2005. Aujourd'hui, il existe deux voies de synthèse principales nécessitant trois étapes chacune : la voie solide ou la voie hydrothermale avec des échanges d'ions et, dans les deux cas, une déshydratation (figure 5). En laboratoire, la synthèse ayant pour étape principale une réaction à l'état solide s'est avérée plus intéressante que la synthèse par voie hydrothermale – la voie de synthèse influençant la taille et la morphologie des grains.
Des poudres présentant des particules de tailles ainsi que de morphologies différentes et contrôlées sont préparées au Liten avec des résultats identiques aux meilleurs travaux présentés dans la littérature scientifique. Avec plus de 220 mAh/g, à régime lent, les résultats électrochimiques obtenus avec ce dioxyde de titane s'avèrent extrêmement encourageants. En revanche, la tenue aux régimes élevés reste encore sensiblement inférieure à celle de l'oxyde de titane : 60 % contre 80 % de la capacité nominale restituée à 10 C, soit en 6 minutes.

(12) 1,55 V vs. Li^+/Li contre 0,1 V vs. Li^+/Li pour le graphite.

(13) La dendrite de lithium correspond à la croissance progressive d'un appendice/filament de lithium métallique pouvant percer le séparateur et mettre en court-circuit le système : les deux électrodes sont liées par cette dendrite de lithium, conductrice de courant.

(14) 175 mAh/g pour $Li_4Ti_5O_{12}$.



S. Patoux / CEA

Figure 5.
Images obtenues en microscopie électronique à balayage de poudres de TiO_2-B préparées par voie hydrothermale (à gauche) et par voie solide (à droite).

Des matériaux très sûrs et peu onéreux

Pour répondre aux besoins de marchés très consommateurs comme ceux de l'automobile ou de l'énergie solaire photovoltaïque, la technologie Li-ion conventionnelle, basée sur l'oxyde de cobalt et le graphite, devra impérativement s'adapter. Concernant les batteries Li-ion, une série de raisons milite pour l'abandon du composé actif d'électrode positive actuellement utilisé (coût, contraintes de volume de production, performances en puissance, sûreté...) au profit d'un autre matériau, le phosphate de fer lithié ($LiFePO_4$) de structure olivine (figure 6). Il s'agit d'une alternative crédible à l'oxyde de cobalt ainsi qu'aux autres oxydes lamellaires car déjà commercialisée au profit d'outillages portatifs depuis plusieurs années et en phase avancée de tests pour le véhicule électrique.
La capacité théorique de ce phosphate de fer s'établit à 170 mAh/g et les avancées réalisées ces dernières années permettent d'approcher expérimentalement cette valeur. Néanmoins, le potentiel de fonctionnement (3,45 V *versus* Li^+/Li) et la masse volumique (3,6 kg/L) restent plus faibles que ceux de l'oxyde de cobalt (environ 4,0 V *versus* Li^+/Li et 5,1 kg/L). En revanche, le phosphate de fer offre un coût très faible, une durée de vie en cyclage très importante et une composante sécurité nettement supérieure à celle des oxydes lamellaires, notamment à l'état chargé. Cela s'explique par la grande réactivité thermique et chimique de l'oxyde lamellaire à l'état chargé au contact de l'électrolyte.
Néanmoins, malgré son intérêt dû à son faible coût et à ses qualités de sûreté, les performances électrochimiques du phosphate de fer lithié doivent encore être optimisées – ce composé étant un isolant (faible capacité pratique par rapport à la théorie d'autant plus que le régime de charge/décharge est élevé). Aussi, depuis sa découverte, en 1996, à l'université d'Austin (Texas), fait-il l'objet de multiples études conduites par de nombreuses équipes de recherche. Depuis 2001, le Liten travaille sur différentes méthodes de synthèse qui ont fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets :

- la synthèse en voie hydrothermale (avec des particules de morphologie contrôlée et généralement homogènes) ;
- la synthèse *via* l'utilisation d'un inhibiteur de croissance (pour limiter la croissance cristalline et favoriser la diffusion du lithium) ;
- le « dopage » au bore (pour améliorer la conductivité) ;
- la synthèse par la voie « citrate » (utilisant de l'acide citrique, combiné à de l'acide nitrique et à d'autres

nitrates, avec formation *in situ*, durant la synthèse, d'un film carboné conducteur en surface des grains de $LiFePO_4$).
Le matériau le plus abouti, LFPB, a fait l'objet d'un transfert de technologie. Après un passage à l'échelle pilote, la production industrielle est désormais envisagée en vue de l'approvisionnement des fabricants de batteries.
Aujourd'hui, en l'état des connaissances, pour un accumulateur Li-ion de 1 mAh à 100 Ah, les chercheurs associent le phosphate de fer lithié au graphite (environ 140 à 160 Wh/kg), à l'oxyde de titane[15], ainsi qu'à des composites en silicium/carbone (170 à 180 Wh/kg), cela en fonction des applications et de leurs cahiers des charges.

Perspectives

La forte croissance de la demande industrielle en matière de stockage d'énergie électrique concerne aujourd'hui quasiment tous les secteurs d'application (électronique nomade, voiture, habitat...) dont les besoins orientent les efforts de recherche. Concernant plus précisément les matériaux dédiés à la technologie Li-ion, la stabilisation des systèmes à haute tension, ou la mise au point d'oxydes lamellaires présentant des capacités réversibles supérieures à 200 mAh/g, permettront d'atteindre bientôt les 250 Wh/kg indispensables aux nouvelles applications de plus en plus gourmandes en énergie. Associés à des composites silicium/carbone stabilisés, ces matériaux annoncent la conception d'accumulateurs approchant les 300 Wh/kg. De tels systèmes pourront alors s'intégrer dans les systèmes nomades du futur fortement consommateurs d'énergie (téléphonie 3G, modélisme, vidéo, spatial...). Pour les applications dans le secteur automobile, de nouvelles études concernant les différentes familles de composés polyanioniques devraient aboutir à la mise au point, à long terme, d'un composé de plus haute densité d'énergie que le phosphate de fer lithié : plus de 20 à 30 % sont attendus d'ici trois ans avec une autonomie toujours plus importante à la clef. Concernant l'électronique de puissance destinée à la voiture hybride ou à différents types d'outillage (des perceuses, par exemple), l'effort actuel se concentre sur les composés à base de titane, associés à un matériau de haute tension capable de compenser la baisse engendrée par l'électrode négative. Dans toutes ces hypothèses, l'électrolyte demeure la voie de développement prioritaire pour la majeure partie des solutions technologiques destinées aux systèmes à haute tension.
Au-delà de ces objectifs à court et moyen termes, les chercheurs visent déjà la mise au point de solutions alternatives à la technologie Li-ion, *a priori* limitées à 300-350 Wh/kg. Dans cette optique, le Liten travaille déjà sur des systèmes Li-air et Li-soufre pour lesquels l'électrode négative est en lithium métal et l'électrode positive étant respectivement de l'oxygène et du soufre. Pour ces deux types de système, il s'agira, d'une part, de maîtriser l'électrode de lithium, généralement peu stable en cyclage prolongé et à régime de charge/décharge élevé ; d'autre part, il faudra mettre au point une électrode positive non conventionnelle et un électrolyte compatible, le problème technologique à résoudre porte sur la cathode à air dans un cas, et sur la dissolution du soufre ainsi que des polysulfures formés, dans l'autre cas. Quant à l'électronique de puissance, elle appelle des systèmes de super-capacités innovants, dont l'énergie sera extrêmement faible (moins de 20 Wh/kg) ou des systèmes hybrides couplant un super condensateur avec un accumulateur Li-ion. Ces systèmes sont déjà en cours de réflexion.

(15) 60 à 80 Wh/kg, avec moins de 5 % de perte de capacité sur 1 000 cycles.

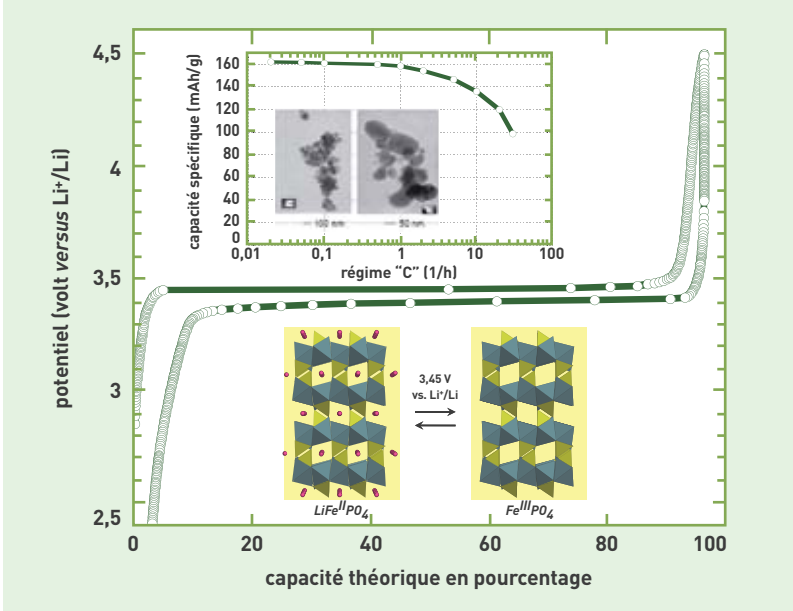


Figure 6.
Courbe pratique de charge/décharge d'un composite $LiFePO_4$/carbone. En insert inférieur, sont représentés les arrangements structuraux des phases $LiFePO_4$ (état initial/déchargé) et $FePO_4$ (état chargé). Les sphères roses représentent la position des atomes de lithium dans la structure. En insert supérieur sont représentées : premièrement deux images prises par microscopie électronique en transmission illustrant la morphologie et la taille des grains de $LiFePO_4$, et deuxièmement, une courbe rapportant la capacité spécifique pratique, en décharge, en fonction du régime (C indiquant que la charge s'effectue en une heure). Cette dernière courbe illustre les bonnes performances en puissance du composé (plus de 60 % de la capacité nominale est restituée à 30 C, soit pour une décharge effectuée en seulement 2 minutes).

Artechnique / CEA

Prototype de kart alimenté par batterie au lithium.

> **Sébastien Martinet** et **Sébastien Patoux**
Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux)
Direction de la recherche technologique
CEA Centre de Grenoble